云 南 植 物 研 究 4(1):69—70, 1982
Acta Botanica Yunnanica

丽江紫堇的新生物碱

罗士德
(中国科学院昆明植物研究所)

从丽江紫堇(*Corydalis delavayi* Franch.)中得到一个微量生物碱[1],在甲醇中重结晶得到无色针状结晶,mp 210—212°C; MS m/e: 423 (M^+), 405, 366(基峰), 350, 202, 189, 58, 43。元素分析 $C_{24}H_{25}O_6N$ 计算值(%)C 68.08, H 5.91, N 3.31; 实测值(%)C 67.69, H 5.79, N 3.43。UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε): 237 (3.99), 289 (2.92)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3450, 2870, 1712, 1620, 1500, 1483, 1460, 1360, 1348, 1270, 1230, 1040, 938, 850, 810, 735。PMR ($CDCl_3$, TMS): δ 1.13(3H, s), 2.07 (3H, s), 2.30 (3H, s), 3.29, 3.10, 2.80, 2.62 (共4H, 各为d), 3.72 (1H, s), 3.95 (1H, bs), 4.85 (1H, dd, J_1=4Hz, J_2=6Hz), 5.95(4H, s), 6.61, 6.65 (各1H, s), 6.81, 6.93 (各1H, d, J=8Hz)。

由上述PMR δ 5.95, IR 3450和1712证实有两个次甲二氧基,一个羟基,一个羰基。由PMR示有一个N-甲基(δ 2.30),一个叔甲基(δ 1.13),一个乙酰甲基(δ 2.07)和两个邻位芳质子,两个对位芳质子,剩下七个质子: δ 4.85 (1H), δ 3.95 (1H), δ 3.72 (1H), δ 3.29, δ 3.10, δ 2.80, δ 2.62 (4H)。用去偶法鉴别它们之间的相互关系:照射δ 4.85峰时,δ 3.29, δ 3.10, δ 2.80, δ 2.62四个双重峰变为单峰。反之,分别照射δ3.10和δ2.80时δ 4.85峰形也发生变化。照射δ 3.95时,δ 3.10强双峰变尖,其他质子不受影响。各种照射都不影响δ 3.72。由此可知: δ 3.72为叔碳上质子;其余分为两组,每组三个质子。其中δ 4.85一质子与δ 2.62, 2.80, 3.10, 3.29四个质子中的两个δ 3.22 (1H, q, J_{BX}=6Hz) 和δ 2.71 (1H, q, J_{AX}=4Hz, 系呈*ABX*裂分的相互偶合的质子,J_{AX}=4Hz, J_{BX}=6Hz, J_{AB}=16Hz。另一组δ3.95一质子与δ 3.10二质子也分别在邻位碳上。

由质谱基峰366 (M^+-57),红外光谱酮羰基吸收峰1712 cm^{-1}和核磁共振谱δ 4.85, 3.22, 2.71三个质子(J_{AX}=4Hz, J_{BX}=6Hz, J_{AB}=16Hz)证实有丙酮基CH_3—CO—CH_2—存在[2],而且连于仲碳上。

这样,分子式展开为$C_{17}H_9$ (—CH_3) (—OH) (—OCH_2O—)$_2$ (=N—CH_3)(CH_3COCH_2—),骨架符合六氢苯骈菲里啶型异喹啉生物硷。其紫外光谱,质谱中分子碎裂状况,以及核磁共振谱中骨架上的质子吸收与一些已知的这类生物碱如corynoline, acetylcorynoline, 6-oxocorynoline, 12-hydrocorynoline 和

11-epicorynoline 基本相似[1,3]，进而说明它是同型生物碱。在这一类生物碱中，11位碳上都有羟基，而且，当12、11位碳上都有羟基时，由于受邻位苯环的环电流效应，12位碳质子将比11位碳质子向低场位移 1 ppm。这里，与羟基相联的碳上的质子 δ 3.95与corynoline 相应的碳11位质子一致，故可指定羟基在11位碳上。由上述去偶法结果可看出，丙酮基应连在邻位碳上没有质子的仲碳上，只可能在 6 位碳上。同型生物碱的核磁共振谱碳 6 位两个质子皆呈典型的 *AB* 型偶合，J ＝15—16Hz，在这个生物碱的谱中，恰恰消失了这两个质子而多出了呈 *ABX* 偶合的三个质子，从而推断丙酮基连在碳 6 位。

由此可知，该生物碱为 6 -丙酮基柯里诺林 6-acetonylcorynoline 结构如上图，系首次从植物中发现的生物碱。

（承本室王德祖，傅坚同志作选择性去偶 PMR 谱，特以致谢。）

参 考 文 献

〔1〕 罗士德，1981：云南植物研究 3(2)，185—188.
〔2〕 Nicole Decaudain, Nicole Kunesch et Jacques Poisson, 1974: Phytochemistry 13, 505.
〔3〕 Genichiro Nonaka and Itsuo Nishioka, 1975: Chem. and Pharm. Bull. 23, 521.

A NEW ALKALOID FROM CORYDALIS DELAVAYI FRANCH.

Luo Shi-de
(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

A new minor benzo (c) phenanthridine-type alkaloid, 6-acetonylcorynoline $C_{24}H_{25}O_6N$, mp 210—212°C, was isolated from *Corydalis delavayi* Franch. This structure was established by the spectroscopic studies.